

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-239697

(43)Date of publication of application : 11.09.1998

(51)Int.Cl. G02F 1/1343
C03C 17/36
G09F 9/00
// H05K 3/46

(21)Application number : 09-040184

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 25.02.1997

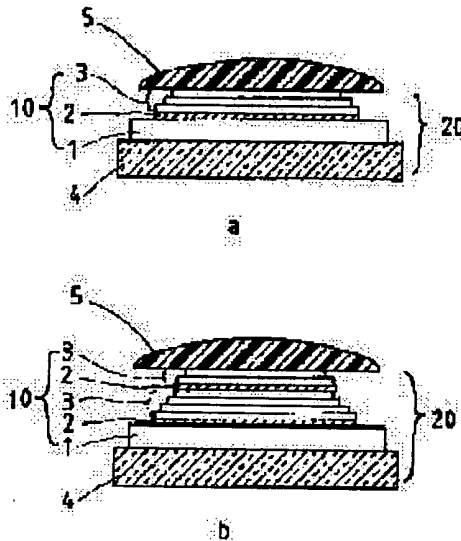
(72)Inventor : ANZAKI TOSHIAKI
OGINO ETSUO

(54) SUBSTRATE WITH TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress side etching by constituting a dielectric provided on a metal layer by depositing it in layers only along the thickness of the layer.

SOLUTION: The substrate 20 with the transparent electrode is constituted by coating the main surface of a transparent substrate 4 with the transparent electrode 10 consisting of a laminate of 3 layers formed by laminating a dielectric layer 3 and a metal layer 2 alternately in this order from the side of the transparent substrate 4, and dielectric layers 3 are deposited on the metal layer 2 along the thickness of the layer. Thus, the laminate body has three-layered constitution and the metal layer 2 can be coated with multiple dielectric layers 3. Consequently, the dielectric layer 3 formed on the transparent substrate 4 in contact and the dielectric layer 3 formed on the metal layer 2 in contact can be made nearly equal in acid etching property (so that side etching of the dielectric layer provided right on the transparent substrate is not caused in electrode pattern machining).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

 CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The dielectric layer prepared on the aforementioned metal layer in the substrate with a transparent electric conduction film by which the transparent electric conduction film with which a dielectric layer and a metal layer consist of a layered product of three or more layers by which the laminating was carried out by turns in this sequence was prepared from the aforementioned transparent substrate side on one main front face of a transparent substrate is a substrate with a transparent electric conduction film characterized by having deposited so that it may become a multilayer in the thickness direction of a layer.

[Claim 2] The substrate with a transparent electric conduction film according to claim 1 deposited so that the aforementioned layered product may consist of three layers and the dielectric layer on a metal layer may turn into a multilayer.

[Claim 3] The substrate with a transparent electric conduction film according to claim 1 deposited so that the aforementioned layered product may count from a substrate side, it may consist of five layers, the 1st dielectric layer, the 1st metal layer, the 2nd dielectric layer, the 2nd metal layer, and

the 3rd dielectric layer, and the 2nd dielectric layer may turn into a multilayer at least among the dielectric layers prepared in contact with the metal layer top.

[Claim 4] A substrate with a transparent electric conduction film given in one term of the claims 1-3 characterized by making it smaller than the thickness of the dielectric layer in which the thickness for one of the layer deposited so that it might become the aforementioned multilayer is prepared in contact with a transparent substrate.

[Claim 5] The aforementioned dielectric layer is a substrate with a transparent electric conduction film given in one term of the claims 1-4 which are the layers of the transparent metallic oxide of acid fusibility.

[Claim 6] The substrate with a transparent electric conduction film according to claim 5 characterized by setting the transparent metallic oxide of the aforementioned acid fusibility to at least one chosen from the group of the acid fusibility metallic oxide which consists of indium oxide, tin content indium oxide, zinc content indium oxide, tin and zinc content indium oxide, the tin oxide, antimony content tin oxide, and an aluminum content zinc oxide.

[Claim 7] The substrate with a transparent electric conduction film according to claim 6 characterized by choosing indium oxide as a transparent

metallic oxide of the aforementioned acid fusibility. [Claim 8] The substrate with a transparent electric conduction film according to claim 6 characterized by choosing tin content indium oxide as a transparent metallic oxide of the aforementioned acid fusibility.

[Claim 9] The substrate with a transparent electric conduction film according to claim 6 characterized by choosing zinc content indium oxide as a transparent metallic oxide of the aforementioned acid fusibility.

[Claim 10] A substrate with a transparent electric conduction film given in one term of the claims 1-9 which used the aforementioned metal layer as the layer which makes silver a principal component.

[Claim 11] The substrate with a transparent electric conduction film according to claim 10 which used at silver the layer which makes the aforementioned silver a principal component as the layer which did 0.1-3 atom % addition of palladium.

[Claim 12] A substrate with a transparent electric conduction film given in one term of the claims 1-9 which used the aforementioned metal layer as the layer which makes gold a principal component.

[Claim 13] The aforementioned transparent substrate is a substrate with a transparent electric conduction film given in one term of the claims 1-12

which are the substrates by which the light filter for color display was prepared on the glass plate.

[Claim 14] The display device using the substrate with a transparent electric conduction film given in one term of the claims 1-13.

[Claim 15] The substrate with a transparent electric conduction film by which the transparent electric conduction film with which a dielectric layer and a metal layer consist of a layered product of three or more layers by which the laminating was carried out by turns in this sequence was prepared from the aforementioned transparent substrate side on one main front face of a transparent substrate. It is the method of manufacturing by the sputtering method or vacuum deposition in the inside of the decompressed atmosphere. The manufacture method of the substrate with a transparent electric conduction film characterized by making deposition growth of a crystal grain child become a multilayer in the thickness direction by discontinuation of the membrane formation about at least one layer in the dielectric layer prepared in contact with the aforementioned metal layer top.

[Claim 16] The manufacture method of the substrate with a transparent electric conduction film according to claim 15 characterized by performing the front of a target by the sputtering method make the aforementioned transparent

substrate cross two or more times at the same time it carries out sputtering, using as a target material which may serve as [discontinuation / of membrane formation of the aforementioned dielectric layer] the aforementioned dielectric in the aforementioned transparent substrate.

[Claim 17] The manufacture method of the substrate with an electric conduction film according to claim 15 characterized by carrying out by the vacuum deposition which the vacuum evaporation raw material which may serve as the aforementioned dielectric in discontinuation of membrane formation of the aforementioned dielectric is evaporated, and intercepts temporarily the attainment to the aforementioned transparent substrate of the evaporation particle.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention especially relates to a large area, highly minute, and the substrate with a transparent electric conduction film used suitable for the liquid crystal display of a high-speed response about the substrate with a transparent electric conduction film of low resistance used for thin shape display devices, such as a liquid crystal display

element, a plasma display device and an electro MINESSENSU (EL) element, and a Light Emitting Diode element.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Conventionally, as a substrate with a transparent electric conduction film used for a liquid crystal display element, what covered tin content indium oxide (it outlines by indium oxide:ITO which doped a small amount of tin) on the glass-substrate front face is used.

Although the permeability of the light was excellent, since the resistivity of a transparent electric conduction film had a big value of 10-4ohmcm order, it was large in the screen product, and in order to realize highly minute-izing of a display, reduction in a cross talk, and high-speed response-ization, there was a problem that thickness of a transparent electrode had to be thickened. [of what carried out electrode pattern processing of the ITO transparent electric conduction film at the transparent electrode of a predetermined configuration]

[0003] Since it became difficult by etching by the acid to form a high definition electrode pattern with the sufficient yield and the remarkable level difference by the transparent electrode was formed in the interior of a liquid crystal display element when the thickness of a transparent electric conduction film became thick, there was a problem that poor orientation arose in orientation

processing of the liquid crystal by rubbing etc. around this level difference section. In order to solve this problem, the thin film of the small silver of specific resistance or gold is made into a conductive layer, and in order to aim at improvement in permeability, the transparent electrode of the three-tiered structure which sandwiched this silver or gold layer in the ITO layer etc. is indicated by JP,63-187399,A and JP,7-114841,A as a transparent electrode for liquid crystal displays.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however, although ITO (tin content indium oxide) / silver (Ag) shown with the above-mentioned conventional technology / transparent electric conduction film of 3 lamination of ITO combined and had transparency (visible-ray permeability) and the low resistive characteristic, the ITO layer which is a dielectric layer was continuously formed from the membrane formation start to the membrane formation end, without interrupting membrane formation, in order to raise productivity For this reason, the dielectric layer was what consists of crystal grain children (grain size) who grew to height almost equal to the total thickness of a dielectric layer as shown by drawing 5 . Therefore, this grown-up crystal grain child changed in the size with thickness of a dielectric layer.

Moreover, but, this crystal grain child is with the case with the same thickness of a dielectric layer where it is covered on the metal layer, and the case where it is covered on the glass plate or a transparent substrate like an organic resin material, and had the trouble that the situations of etching by the acid at the time of electrode pattern processing differed. That is, there was a trouble that side etching of the ITO layer (the 1st dielectric layer) covered in contact with a transparent substrate was intense (a of drawing 1). moreover, when it considers as the composition using two layers of metal layers in order to consider as the electrode of low resistance, maintaining visible-ray permeability highly for example In order to count from a substrate and to make thickness of the 2nd dielectric layer into thickness twice [about] the thickness of the 1st and the 3rd dielectric layer, Since a crystal grain child grows up as compared with other dielectric layers, an etching rate becomes late. therefore, the electrode pattern cross section after etching It becomes an imbalanced configuration like b of drawing 1 , and has a bad influence on the back process at the time of this constituting display (for example, when using as a liquid crystal display electrode). The space which was generated unwillingly and which was able to be scooped out was covered with the foam etc. near the substrate shown in

a of drawing 1 , and b of drawing 1 in heating of the orientation film applied after this or the case of rubbing, and there was a trouble that the film crack and film separation of an orientation film arose owing to this, and production of a display device became impossible. this invention solves the trouble which such conventional technology has, and it is made in order to offer the substrate with a transparent electric conduction film by which electrode processability has been improved.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The 1st of this invention is the substrate with a transparent electric conduction film with which the transparent electric conduction film with which a dielectric layer and a metal layer consist of a layered product of three or more layers by which the laminating was carried out by turns in this sequence was covered from the aforementioned transparent substrate side on one main front face of a transparent substrate, and is a substrate with a transparent electric conduction film characterized by to have deposited so that the dielectric layer covered on the aforementioned metal layer may turn into a multilayer in the thickness direction of a layer.

[0006] In the 1st of this invention, the aforementioned layered product can be made into 3 lamination, and the dielectric layer covered on a metal layer can be

covered so that it may become a multilayer. Etching nature by the acid of the dielectric layer covered in contact with a transparent substrate top by this and the dielectric layer covered in contact with a metal layer top can be made almost the same (the side etch of the dielectric layer prepared in right above [transparent substrate] by electrode pattern processing does not arise like). Moreover, in order to control the etching nature of two dielectric layers delicately, you may cover the dielectric layer covered in contact with a transparent substrate so that it may agree for the purpose of this invention further and may become a multilayer.

[0007] In the 1st of this invention, it is desirable to deposit the 2nd dielectric layer at least, among the dielectric layers which count the aforementioned layered product from a substrate side, consider as five layers, the 1st dielectric layer, the 1st metal layer, the 2nd dielectric layer, the 2nd metal layer, and the 3rd dielectric layer, and are covered in contact with a metal layer top, so that it may become a multilayer. Moreover, you may deposit both 2nd dielectric layer and 3rd dielectric layer so that it may become a multilayer. In order to carry out control adjustment of the etching nature of three more dielectric layers delicately, it may be covered so that it may become a multilayer about the dielectric layer covered in contact with a transparent

substrate.

[0008] In the 1st of this invention, the multilayer structure (it has the boundary of a fault or a layer, and a layer) of a dielectric layer and its thickness (or lengthwise grain size) are observed with the SEM image (scanning-electron-microscope image) of a layer cross section. This image irradiates a primary electron ray at the cross section of the multilayer cut at right angles to a film surface, catches secondary electron ray images reflected from there, and makes them an image, and, in the case of a dielectric with conductivity, such as ITO, the cross-section image of the crystal grain child (grain) who constitutes a layer can observe it comparatively vividly. Moreover, if SURAITO etching is carried out in thin hydrochloric-acid solution etc. after cutting a film when it is hard to observe the boundary and fault (boundary of a layer and a layer) of particles at the time of this observation, this boundary portion will become comparatively clear. What is necessary is just to cover the conductive matter thinly beforehand in a cross section for SEM image observation, when the conductivity of a dielectric layer is not enough.

[0009] Making smaller than the thickness of the dielectric layer covered in contact with a transparent substrate top thickness for one of the layer formed by the crystal grain child who deposited

in the 1st of this invention so that it might become the multilayer of a dielectric layer (it setting to drawing 4 and being the thickness of the total thickness mostly formed by deposition of the crystal grain child of a half single tier) It is desirable when not producing the overhang shown in the electrode pattern cross section of a of drawing 1, and b of drawing 1.

[0010] If etching by corrosive processes, such as hydrochloric-acid solution, nitric-acid solution, or solution that mixed these, is performed when ** of the dielectric layer by which the laminating was carried out [aforementioned] is constituted from the almost same composition according to this invention, the cross-section configuration of a stripe-like electrode pattern is broad at a transparent substrate side, and from a transparent substrate, it will become in the distance, and will follow, and width will become small (to the shape of namely, a taper desirable as a cross-section configuration of a transparent electrode

[0011] As for the 1st of the invention in this application, the 1st dielectric layer is influenced of the amorphous fine structure of front faces, such as a glass plate and an organic resin. As compared with the dielectric layer covered on a metal layer, it is hard to carry out a crystal growth, and there is an inclination for a crystal grain child's size (grain size) to become small relatively.

The etching rate by the acid of the 1st dielectric layer directly covered on a transparent substrate by this is made by having discovered the bird clapper quickly relatively from the dielectric layer covered on the metal layer. furthermore, when the dielectric layer of the same composition formed on the metal layer which consists of the same metal also has the large thickness of the layer, the size of the thickness direction of the crystal grain child who grows becomes large, and, thereby, it is irregular (side etching arises or an overhang arises) -- it is made based on having found out things [of the cross section of a processing electrode]

[0012] Moreover, when considering as the structure which divides a metal layer into two-layer and aims at high permeability, for example, when considering as a substrate / the 1st dielectric layer / the 1st metal layer / dielectric layer / the 2nd metal layer / dielectric layer, [2nd] [3rd] Thickness of the 2nd dielectric layer inserted between the 1st and 2nd metal layer is made into the double-precision grade of the thickness of the optical-design top (when making visible-ray permeability high) 1st and 3rd dielectric layers in many cases. In this case, when prepared by continuation membrane formation, without interrupting membrane formation of the 2nd dielectric layer, it found out that there was an inclination for a crystal

grain child to become larger than that of the 1st and 3rd dielectric layers in the direction of thickness, and for the etching rate by the acid at the time of electrode pattern processing to become remarkably late about the 2nd dielectric layer by this.

[0013] In order to control the width of face of the pattern at the time of electrode processing, it is required to control the etching rate (especially the amount of side etching) of the dielectric layer at the time of etching using photo lithography, and for etching at the time of making the resist pattern of each class into a criteria position to enter, and to optimize the side etching width of face which is an amount. Composition of a dielectric layer is the same, or it can carry out by controlling the size (grain size) of the crystal grain child who constitutes a dielectric layer for control of this amount of side etch INGU, when comparatively near.

[0014] For example, when using transparent metallic oxides, such as ITO, as an acid-resisting dielectric layer, the direction which improved the crystallinity of an ITO layer and enlarged grain size can make an etching rate late. Thereby, the amount of side etch at the time of electrode processing can be lessened. In order to prevent the side etch of the dielectric layer covered in contact with a transparent substrate in order to consider as the shape of a taper desirable as the above-mentioned electrode pattern configuration, it is desirable to arrange a

film with small crystal grain child (grain) size and a quick etching rate to the dielectric layer of a side far from a substrate.

[0015] In the 1st of this invention, although it is not limited as a compound which constitutes a dielectric layer especially if it is the transparent metallic oxide of acid fusibility, the compound of the range whose refractive index specific resistance is a below 1×10^{-10} ohm-cm grade, and is 1.4 to about 2.7 is found, and is used. Especially, the acid fusibility metallic oxide which consists of indium oxide, tin content indium oxide, zinc content indium oxide, tin and zinc content indium oxide, the tin oxide, antimony content tin oxide, and an aluminum content zinc oxide is found, and is used. Moreover, what carried out little content of aluminum and the gallium can be used for indium oxide. Especially since indium oxide, tin content indium oxide, zinc content indium oxide, tin, and zinc content indium oxide have the high fusibility by the acid, they are [among these] desirable. As for the tin which indium oxide is made to contain, it is desirable to consider as 30 or less % of the weight when not reducing acid fusibility. Moreover, as for the amount of the zinc which indium oxide is made to contain, it is desirable to consider as 40 or less % of the weight from a viewpoint of not reducing alkali resistance.

[0016] In the 1st of this invention, when

making permeability high for a visible ray, as for a metal layer, it is desirable to make silver or gold into a principal component. Furthermore, what did 0.1-4 atom % addition of copper, and the thing which did 0.05- pentatomic % addition of magnesium at silver are preferably used for what did 0.1-3 atom % addition of palladium at silver, the thing which did 0.1- pentatomic % addition of gold at silver, and silver in order to improve the endurance of layers of this metal conductive layer, such as moisture resistance.

[0017] In the 1st of this invention, it is good also as 5 lamination which divided the metal layer into the metal layer more than two-layer by the dielectric layer. Thereby, if it is the almost same sheet resistivity compared with the case where a metal layer is not divided, it can consider as the transparent electric conduction film of higher permeability. Thus, when dividing the aforementioned metal layer, in order to make it the perpendicular visible light transmittance of the whole substrate with a transparent electric conduction film of this invention become about 50% or more, it is desirable that total of the thickness of each divided metal layer sets to about 100nm or less.

[0018] As a transparent substrate which can be used for the 1st of this invention, the substrate by which the organic protective layer was prepared on the light filter aiming at color display and its light

filter on plastic plates, such as a polyethylene terephthalate (PET) and an acrylic (PMMA), or plastic film and a glass plate can be illustrated as well as well-known glass substrates, such as glass of soda lime silica composition, and a borosilicate glass (alkali free glass). Moreover, these substrates do not need to be flat surfaces and a base with a certain kind of a curved surface and irregularity is sufficient as them.

[0019] The 2nd of this invention is the method of manufacturing the substrate with a transparent electric conduction film by which the transparent electric conduction film with which a dielectric layer and a metal layer consist of a layered product of three or more layers by which the laminating was carried out by turns in this sequence was prepared from the aforementioned transparent substrate side on one main front face of a transparent substrate. It is the manufacture method of the substrate with a transparent electric conduction film the crystal grain child who does deposition growth of at least one layer in the dielectric layer by which a laminating is carried out in contact with the aforementioned metal layer top by discontinuation of membrane formation was made to serve as a multilayer in the thickness direction.

[0020] The 2nd of this invention is characterized by dividing so that membrane formation may be interrupted

in the middle of membrane formation of the dielectric layer on a metal layer and it may become a multilayer about the sedimentary structure of the crystal grain child of a dielectric layer. Making a dielectric layer into a multilayer by discontinuation of membrane formation once stops membrane formation during membrane formation of the dielectric film to a substrate top, and it is realizable by carrying out a halt of this membrane formation to sufficient grade for growth of the crystal grain child (or growth grain) of a dielectric layer becoming discontinuous.

[0021] By making this dielectric layer into a multilayer, the crystal grain child size of the dielectric for controlling the etching rate at the time of electrode pattern processing is controllable. Although the size of the particle of a direction parallel to a substrate changes with membrane formation conditions, the size of the particle of a direction perpendicular to a substrate is controlled by discontinuation of membrane formation.

[0022] Discontinuation of the above-mentioned membrane formation can be carried out making into multiple times the number of times which passes through the target front in in-line sputter equipment, and forming membranes, and by intercepting the evaporation particle which flies to a substrate in batch type a sputtering system or vacuum

evaporationo equipment using the shutter installed between the target or the source of membrane formation, and the substrate. Moreover, it can carry out also by changing the pressure (degree of vacuum) and oxygen density of atmosphere when forming membranes with vacuum deposition, such as sputtering, arc discharge vacuum evaporationo, and ion plating, timely.

[0023] As a compound which constitutes the dielectric layer used in the 2nd of this invention, like the 1st of this invention, although it is not limited especially if it is the transparent oxide of acid fusibility, the compound of the range whose refractive index specific resistance is a below 1×10^{-10} ohmcm grade, and is 1.4 to about 2.7 is liked and used. Since there is solubility [as opposed to mineral acids, such as a hydrochloric acid, and a hydrochloric acid a nitric acid, and these solution in the indium oxide containing an indium oxide, tin content indium oxide, zinc content indium oxide, tin, and zinc, the tin oxide, the antimony content tin oxide, an aluminum content zinc oxide, etc.] and there is conductivity especially, it is used by preference. Among these metals, tin and zinc have a cheap material price, these can be added and the dissolution rate to the acid of indium oxide can be controlled delicately.

[0024] Moreover, in the 2nd of this invention, like the 1st of this invention, when making permeability high for a

visible ray, it is desirable [a metal layer] to make silver or gold into a principal component. Furthermore, what did 0.1-4 atom % addition of copper, and the thing which did 0.05- pentatomic % addition of magnesium at silver are preferably used for what did 0.1-3 atom % addition of palladium at silver, the thing which did 0.1- pentatomic % addition of gold at silver, and silver in order to improve the endurance of layers of this metal conductive layer, such as moisture resistance.

[0025] Moreover, in the 2nd of this invention, it is good also as 5 lamination which divided the metal layer into the metal layer more than two-layer by the dielectric layer. Thereby, if it is the almost same sheet resistivity compared with the case where a metal layer is not divided, it can consider as the transparent electric conduction film of higher permeability. Thus, when dividing the aforementioned metal layer, in order to make it the perpendicular visible light transmittance of the whole substrate with a transparent electric conduction film of this invention become about 50% or more, it is desirable that total of the thickness of each divided metal layer sets to about 100nm or less.

[0026] As a transparent substrate furthermore used for this invention 2nd, the substrate by which the organic protective layer was prepared on the light filter aiming at color display and its light

filter on plastic plates, such as a polyethylene terephthalate (PET) and an acrylic (PMMA), or plastic film and a glass plate can be illustrated as well as well-known glass substrates, such as glass of soda lime silica composition, and a borosilicate glass (alkali free glass). Moreover, these substrates do not need to be flat surfaces and a base with a certain kind of a curved surface and irregularity is sufficient as them.

[0027]

[Embodiments of the Invention] The resistance to moist heat evaluated by the atmosphere of a high-humidity/temperature condition by carrying out fixed time exposure in the 1st of this invention, and the 2nd, The transparency evaluated by the height of the visible light transmittance of a substrate lump, the electrical property evaluated by the lowness of sheet resistance, From a viewpoint of adjustment with the configuration of the electrode pattern cross section after etching, an orientation film application, and a heat treatment process, as an especially desirable operation form of this invention In order to acquire the property of 60% or more of visible light transmittances with sheet resistance about 2.5ohms / below **1.5ohms /, and above ** Laminated structures, such as a metal layer 5 of 60-120nm of 30 nm/ITO layers and a metal layer [of a glass substrate / 30-70nm of ITO layers, and a

silver principal component] 5 · silver principal component · 30-70nm of 30 nm/ITO layers etc., are mentioned. In order to acquire the property of 60% or more of visible light transmittances in the range below 1.5ohms / ** Laminated structures, such as a metal layer 5 of 60-20nm of 30 nm/ITO layers and a metal layer [of 60-120nm of 30 nm/ITO layers and a metal layer / of a glass substrate / 30-70nm of ITO layers, and a silver principal component / 5 · silver principal component] 5 · silver principal component · 30-70nm of 30 nm/ITO layers etc., are mentioned.

[0028] What expressed typically the situation of deposition growth of the crystal grain child when being in the middle of membrane formation, interrupting the dielectric layer of this invention, and multilayering to two-layer is shown in drawing 4 . When processing the ITO layer (layer of acid fusibility) of the same thickness for example, into a stripe-like electrode with masking of a photoresist, in the layer which has the multilayer structure of this invention shown by drawing 4 , an etching rate becomes large rather than the layer which consists of a crystal grain child obtained with the conventional technology shown by drawing 5 .

[0029] When it constitutes a transparent electric conduction film from three aforementioned layers, the 1st ITO layer cannot perform membrane formation

discontinuation, namely, can set up lengthwise grain size almost similarly to thickness. Next, after forming a silver layer, it is desirable to perform membrane formation discontinuation for example, timely 1 to 3 times, to build a fault with the 2nd ITO layer in a dielectric layer, and to control smaller than the 1st ITO layer the crystal grain child (grain size) of the layer. Thereby, when pattern electrode processing is carried out, as shown by a of drawing 2, the ITO layer 3 *****s in a taper configuration in the edge. Furthermore, it *****s in the shape of a taper also as the transparent electric conduction film 10 whole. Moreover, the electrode pattern processing configuration of this invention when making a transparent electric conduction film into 5 lamination is shown in b of drawing 2.

[0030] When aiming at improvement in an optical property and making a transparent electric conduction film into 5 lamination, two metal layers are made into the almost same thickness, and make thickness of the 2nd ITO layer about about 2 times of the thickness of the 1st and 3rd ITO layers in many cases. That is, the thickness ratio of the 1st, the 2nd, and 3rd ITO layer is designed by the outline 1:2:1. In this case, if membrane formation is interrupted once only about the 2nd ITO layer, the size ratio of the thickness direction of the grain size of the 1st, the 2nd, and 3rd ITO layer will serve

as an outline 1:1:1. If the 2nd ITO layer is interrupted twice (multilayering equally to three layers) and the 3rd ITO layer is interrupted once (multilayering equally to two-layer), the size ratio of the thickness direction of the crystal grain child (grain) size of the 1st, the 2nd, and 3rd ITO layer will be set to outline 1:2/3:1/2. Moreover, only about the 1st ITO layer, thereby, since the size of the film thickness direction of the grain size of an ITO layer becomes small as it keeps away from a substrate, the etching rate according to an acid in the layer near a substrate side becomes late. Therefore, side etching is suppressed when such a transparent electric conduction film is dipped in the etching reagent of an acid. [0031] Moreover, the membrane formation continuously performed using the sputtering system of the in-line type equipped with two or more cathodes as the 2nd embodiment of this invention can be illustrated. For example, if it prepares in three sets and the conveyance direction of a substrate so that each other may be adjoined in the cathode for dielectric membrane formation, the dielectric layer of 3 lamination which makes discontinuation of membrane formation two times can be formed. Moreover, if it is the karroo cell type batch type sputtering system which forms membranes while a substrate rotates a shaft center, the time of membrane formation discontinuation is

chosen timely, and it is in the middle of membrane formation, and can consider as the dielectric layer of multilayer composition by changing atmosphere, such as sputtering gas composition and a pressure. An example explains this invention below.

[0032] (Example 1) After washing the glass substrate of the soda lime silica composition for simple matrix liquid crystal displays with a 300mm [400mm by] thickness of 0.7mm, 30nm of silicon-dioxide layers for alkali passivation was formed. Next, as a sputtering target, the target for dielectric layers of an indium stannic-acid ghost (2 = 90 % of the weight [of $\text{In}_2\text{O}_3\text{:SnO(s)}$] : 10 % of the weight), Using the target for metal layers of a silver-palladium alloy (Ag:Pd=98 atom %:2 atom %) by and the DC sputtering method which makes the mixed gas of an argon and oxygen sputtering gas The 1st ITO layer / 1st silver-palladium layer / the 2nd ITO layer / 2nd silver-palladium layer / 3rd ITO layer was covered on the glass substrate one by one so that it might be set to 45nm, 18nm, 90nm, 18nm, and 45nm by thickness, respectively. In this case, membrane formation was interrupted at the time of sputtering membrane formation of the 2nd ITO layer which is a dielectric layer, and this layer was divided into the layer of four equal thickness. Moreover, membrane formation was interrupted at the time of

sputtering of the 3rd ITO layer which is similarly a dielectric layer, and this layer was divided into the layer of two equal thickness. Then, electrode processing was carried out by the etching reagent which consists the transparent electric conduction film of this multilayer structure of solution which contains a hydrochloric acid in electrode width of face of 50 micrometers, and the stripe-like pattern of 15 micrometers of electrode spacings. In SEM observation of the cross section of the formed electrode pattern, the cross section of this electrode had become the configuration of the shape of so-called taper where electrode line breadth became narrow as the electrode line breadth by the side of a substrate was the widest and became far from a substrate. The property of this sample 1 is shown in Table 1.

[0033] (Example 2) After washing the glass substrate with a 300mm [400mm by] thickness of 0.7mm for liquid crystal displays, 30nm of silicon-dioxide layers for alkali passivation was formed. Next, they are tin and zinc content indium oxide (2 = 90 % of the weight [of $\text{In}_2\text{O}_3\text{:ZnO:SnO}$] : 5 % of the weight : 5% of the weight) as a sputtering target. A target for dielectric layers called Following ITZO and the target for metal layers of a silver-palladium alloy (Ag:Pd=99 atom %:1 atom %) are used. By the DC sputtering method which makes the mixed gas of an argon and

oxygen sputtering gas The 1st ITZO layer / 1st silver-palladium layer / the 2nd ITZO layer / 2nd silver-palladium layer / 3rd ITZO layer was covered on the glass substrate one by one so that it might be set to 45nm, 18nm, 90nm, 18nm, and 45nm by thickness, respectively. In this case, membrane formation discontinuation was carried out at the time of sputtering of the 2nd AZO layer which is a dielectric layer, and this layer was divided into the layer of two almost equal thickness. Moreover, membrane formation discontinuation was carried out at the time of sputtering of the 3rd ITZO layer which is similarly a dielectric layer, and this layer was divided into the layer of two equal thickness. Electrode processing was given by the etching reagent which consists the transparent electric conduction film of this multilayer structure of solution which contains a thin hydrochloric acid in electrode width of face of 50 micrometers, and the stripe-like pattern of 15 micrometers of electrode spacings after this. The cross section of this electrode became the configuration of the shape of so-called taper where line breadth became narrow as the line breadth by the side of a substrate was the widest and became far from a substrate. The property of this sample 2 is shown in Table 1.

[0034] In an example 1, do not carry out the membrane formation discontinuation at the time of dielectric-layer membrane

formation, but if it removes that all the dielectric layers formed membranes, respectively, without interrupting a grain growth as one layer, it is completely made the same. (Example 1 of comparison) The 1st ITO layer / 1st silver-palladium layer / 2nd ITO layer / 2nd silver-palladium layer / 3rd ITO layer was covered on the glass substrate one by one so that it might be set to 45nm, 18nm, 90nm, 18nm, and 45nm by thickness, respectively. In SEM observation of the cross section of the electrode pattern which formed the transparent electric conduction film of this multilayer structure in electrode width of face of 50 micrometers, and the stripe-like pattern of 15 micrometers of electrode spacings when electrode processing was carried out by the same etching reagent as the etching reagent used for the example 1, side etching of the 1st ITO layer was remarkable, and the 1st layer of the 2nd and 3rd ITO layer had become the electrode which jumped out and remained outside ITO. Moreover, it was observed that it is in the state where the electrode itself tends to exfoliate, and it was presumed that this transparent electric conduction film does not fit practical use. The property of this sample is shown in Table 1.

[0035]

[Table 1]

例	No	多層透明電極膜の構造** 各層の膜厚 (nm)	誘電体層での 成膜中断の実 施 (分割実施)	各層の「エッチ ング」量 (μm) ****	パターン 断面形 状評価
実 施 例	1	ITO/Ag*/ITO/Ag/ITO/膜 44/18/90/18/46	ITO第2層, 3層 で実施。	ITO3-2層 1.4 3-1層 1.2 ITO2-4層 1.0 2-3層 0.9 2-2層 0.8 2-1層 0.6 ITO1 層 0.4	○ チ-ハ- 状
	2	ITZO**/Ag/ITZO/Ag/ITZO /膜 47/18/90/18/44	ITZO第2層で 実施。	ITZO3 層 1.5 ITZO2-2層 1.1 2-1層 0.8 ITZO1 層 0.5	○ チ-ハ- 状
比 較 例	1	ITO/Ag/ITO/Ag/ITO/膜 45/18/90/15/45 同一条件で成膜中断なし	一切せず。	ITO3層 2.5 ITO2層 1.0 ITO1層 3.0	× ITO第2 層が残 る。

* 1) 右側が基体側。

* 2) AgはPdを若干量含む。

* 3) ITZOはIn₂O₃:ZnO:SnO₂の略。

* 4) 現像後のレジストパターンを基準に測定した「エッチング」の入り込み量。

* 5) IIC1系レジストにて「エッチング」。

[0036]

[Effect of the Invention] Since membranes were formed and the dielectric layer prepared in contact with the metal layer top of the transparent electric conduction film of the substrate with a transparent electric conduction film concerning the 1st of this invention has accumulated so that a crystal grain child may become a multilayer in the direction of thickness, the etch rate by the acid when carrying out electrode pattern processing is adjusted so that it may become early. As for the dielectric layer directly prepared on the other hand on the transparent substrate which is easy to take amorphous structure on the surface of [dielectric layer / on a metal layer] a substrate in response to influence, becoming larger than the dissolution rate by the acid of the

dielectric layer prepared on a metal layer since it is controlled to be the same as it of the dielectric layer on a metal layer, or to become larger than it is suppressed in the size in the crystal grain child's direction of thickness. Etching nature is adjusted and controlled by this about both dielectric layer prepared in contact with a metal layer, and dielectric layer prepared in contact with a transparent substrate, and it becomes possible to carry out as [generate / an undercut / in the dielectric layer prepared in contact with a transparent substrate by electrode pattern processing] (for side etching to be suppressed like).

[0037] In the 1st of this invention, if visible-ray permeability makes high silver a principal component at a metal layer, the transparent electric conduction film which combines and has the processability which was excellent in the electrode pattern of being hard to produce side etching, the outstanding electrical property that low resistance and high permeability are obtained even if the total thickness of a transparent electric conduction film is thin, and an optical property will be obtained.

[0038] By making the 1st silver larer of this invention contain a little metal, it can consider as the substrate with a transparent electric conduction film further equipped with endurance. Moreover, since the transparent electric conduction film of this invention is

property will be obtained.

[0038] By making the 1st silver larer of this invention contain a little metal, it can consider as the substrate with a transparent electric conduction film further equipped with endurance. Moreover, since the transparent electric conduction film of this invention is obtained by covering on the substrate heated according to the substrate or need for a room temperature, on the substrate in which the light filter which consists of an organic dye or a pigment for color displays etc. was prepared, electrode processability can cover a good transparent electric conduction film, and it is used as a high definition substrate for liquid crystal displays.

[0039] Moreover, if paste up the periphery of a substrate with adhesives and a closed space is formed between substrates so that a transparent electric conduction film may counter, and it faces considering as the liquid crystal display element which enclosed liquid crystal with the closed space and the substrate with a transparent electric conduction film of this invention is used at least for one side of a substrate with a transparent electric conduction film, it can consider as a large area, high contrast, and a high definition liquid crystal display element with a high-speed response and low cross talk. Moreover, it is applicable also to the solar battery and the object for light emitting devices of which low resistance

is required.

[0040] Moreover, according to the 2nd method of this invention, it is obtained by making into the multilayer by discontinuation of membrane formation of a dielectric layer the transparent electric conduction film which consists of a dielectric with which side etching was suppressed, and a layered product of a metal layer, without needing processes, such as heat treatment. for this reason, electrode pattern processability obtains a good transparent electric conduction film by the method that the adjustment control of the etching property can be simply carried out by adjustment of the number of times of discontinuation of a dielectric layer etc., without degrading the productivity of membrane formation greatly, even if it compares with the conventional technology -- things are made

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the cross section of the transparent electrode after electrode pattern processing of the transparent electric conduction film by the conventional technology.

[Drawing 2] It is the cross section of the transparent electrode after carrying out electrode pattern processing of the one example of this invention.

[Drawing 3] It is the cross section of the

liquid crystal display which can be produced using this invention.

[Drawing 4] It is drawing showing typically the situation of deposition growth of the crystal grain child when forming the dielectric layer concerning this invention so that it may become a multilayer.

[Drawing 5] It is drawing showing typically the situation of deposition growth of the crystal grain child of the dielectric layer obtained by the conventional technology which forms the whole thickness continuously.

[Description of Notations]

- 1: The dielectric layer prepared in contact with a transparent substrate top
- 2: Metal layer
- 3: The dielectric layer prepared in contact with a metal layer top
- 4: Glass substrate
- 5: Photoresist
- 6: The crevice generated at the 1st layer edge by side etch
- 7: Growth particle
- 10: The transparent electric conduction film after patterning
- 20: A substrate with a transparent electric conduction film
- 30: Orientation film
- 31: Liquid crystal layer
- 32: Transparent electric conduction film
- 33: Light filter
- 34: Protective coat

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-239697

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月11日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

G 0 2 F 1/1343

G 0 2 F 1/1343

C 0 3 C 17/36

C 0 3 C 17/36

G 0 9 F 9/00

3 4 2

G 0 9 F 9/00

3 4 2 C

// H 0 5 K 3/46

H 0 5 K 3/46

T

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平9-40184

(22) 出願日

平成 9 年 (1997) 2 月 25 日

(71) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番 11 号

(72) 発明者 安崎 利明

大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番 11 号

日本板硝子株式会社内

(72) 発明者 荻野 悦男

大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番 11 号

日本板硝子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大野 精市

(54) 【発明の名称】 透明導電膜付き基板およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ITO層と銀層の積層構造を有する透明導電膜に対して、酸による電極パターン加工をするとき、基板に直接接して被覆されるITO層に、サイドエッチングが生じないようにする。

【解決手段】 ガラス透明基板上に、ガラス基板側からITO層とパラジウム含有銀層とをこの順序で交互に積層した5層の積層体からなる透明導電膜を被覆した透明導電膜付き基板とし、金属層上に被覆されたITO層を、層の厚み方向で結晶粒子の堆積を多層となるようにした。ITO層およびパラジウム含有銀層をインラインス型パターニング装置で成膜するとき、多層とするITO層の成膜は、ITOターゲット用のカソードを少なくとも2つ以上基板の搬送方向に並べて、成膜を中断して多層化する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】透明基板の一方の主表面上に、前記透明基板側から誘電体層と金属層とがこの順序で交互に積層された3層以上の積層体からなる透明導電膜が設けられた透明導電膜付き基板において、前記金属層上に設けられた誘電体層は、層の厚み方向で多層となるように堆積されていることを特徴とする透明導電膜付き基板。

【請求項2】前記積層体が3層からなり、金属層上の誘電体層が多層となるように堆積されている請求項1に記載の透明導電膜付き基板。

【請求項3】前記積層体が基板側から数えて第1の誘電体層、第1の金属層、第2の誘電体層、第2の金属層、第3の誘電体層の5層からなり、金属層上に接して設けられた誘電体層のうち少なくとも第2の誘電体層が多層となるように堆積されている請求項1に記載の透明導電膜付き基板。

【請求項4】前記多層となるように堆積された層の一つ分の厚みを、透明基板に接して設けられる誘電体層の厚みよりも小さくしたことを特徴とする請求項1～3のいずれかの項に記載の透明導電膜付き基板。

【請求項5】前記誘電体層は酸可溶性の透明金属酸化物の層である請求項1～4のいずれかの項に記載の透明導電膜付き基板。

【請求項6】前記酸可溶性の透明金属酸化物を、酸化インジウム、スズ含有酸化インジウム、亜鉛含有酸化インジウム、スズ及び亜鉛含有酸化インジウム、酸化スズ、アンチモン含有酸化スズ、アルミニウム含有酸化亜鉛からなる酸可溶性金属酸化物の群から選ばれた少なくとも一つとしたことを特徴とする請求項5に記載の透明導電膜付き基板。

【請求項7】前記酸可溶性の透明金属酸化物として、酸化インジウムを選んだことを特徴とする請求項6に記載の透明導電膜付き基板

【請求項8】前記酸可溶性の透明金属酸化物として、スズ含有酸化インジウムを選んだことを特徴とする請求項6に記載の透明導電膜付き基板。

【請求項9】前記酸可溶性の透明金属酸化物として、亜鉛含有酸化インジウムを選んだことを特徴とする請求項6に記載の透明導電膜付き基板。

【請求項10】前記金属層を銀を主成分とする層とした請求項1～9のいずれかの項に記載の透明導電膜付き基板。

【請求項11】前記銀を主成分とする層を銀にパラジウムを0.1～3原子%添加した層とした請求項10に記載の透明導電膜付き基板。

【請求項12】前記金属層を金を主成分とする層とした請求項1～9のいずれかの項に記載の透明導電膜付き基板。

【請求項13】前記透明基板は、ガラス板上にカラー表示のためのカラーフィルタが設けられた基板である請求

項1～12のいずれかの項に記載の透明導電膜付き基板。

【請求項14】請求項1～13のいずれかの項に記載の透明導電膜付き基板を用いた表示素子。

【請求項15】透明基板の一方の主表面上に、前記透明基板側から誘電体層と金属層とがこの順序で交互に積層された3層以上の積層体からなる透明導電膜が設けられた透明導電膜付き基板を、減圧された雰囲気中でのスパッタリング法または蒸着法により製造する方法であって、前記金属層上に接して設けられた誘電体層のうちの少なくとも1層を、その成膜の中断により結晶粒子の堆積成長を厚み方向で多層となるようにしたことを特徴とする透明導電膜付き基板の製造方法。

【請求項16】前記誘電体層の成膜の中断を、前記透明基板を前記誘電体となり得る材料をターゲットとしてスパッタリングすると同時に、ターゲットの前方を前記透明基板を複数回横切らせるスパッタリング法により行うことを特徴とする請求項15に記載の透明導電膜付き基板の製造方法。

【請求項17】前記誘電体の成膜の中断を、前記誘電体となり得る蒸着原料を蒸発させ、その蒸発粒子の前記透明基板への到達を一時的に遮断する蒸着法により行うことを特徴とする請求項15に記載の透明導電膜付き基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示素子やプラズマ表示素子、エレクトロミネッセンス(EL)素子、LED素子などの薄型表示素子に用いられる低抵抗の透明導電膜付き基板に関し、とりわけ大面積、高精度、高速応答の液晶表示装置に好適に用いられる透明導電膜付き基板に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、液晶表示素子に用いられる透明導電膜付き基板としては、スズ含有酸化インジウム(少量のスズをドーブした酸化インジウム：ITOで略記)をガラス基板表面に被覆したものが用いられている。ITO透明導電膜を所定形状の透明電極に電極パターン加工したものは、可視光の透過性が優れているが、透明導電膜の抵抗率は $10^{-4}\Omega\text{cm}$ オーダーという大きな値を有するため、表示面積を大きく、また、表示の高精度化、低クロストーク化、高速応答化を実現するためには、透明電極の厚みを厚くしなければならないという問題があった。

【0003】透明導電膜の膜厚が厚くなると、酸によるエッチングにより、高精度な電極パターンを歩留り良く形成することが困難になり、また液晶表示素子内部に透明電極による顕著な段差が形成されるので、ラビングなどによる液晶の配向処理においてこの段差部周辺で配向不良が生じるという問題があった。この問題を解決する

ために、比抵抗の小さい銀または金の薄膜を導電層とし、透過率の向上をはかるためにこの銀または金層をITO層などで挟んだ3層構造の透明電極が、液晶表示用透明電極として特開昭63-187399号公報や特開平7-114841号公報に開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の従来技術で示されるITO（スズ含有酸化インジウム）／銀（Ag）／ITOの3層構成の透明導電膜は、透明性（可視光線透過率）と低抵抗特性を併せ有するが、誘電体層であるITO層は、成膜開始から成膜終了まで、生産性を向上させるために成膜を中断することなく連続して成膜されていた。このため、誘電体層は図5で示されるように誘電体層の総膜厚にほぼ等しい高さまで成長した結晶粒子（グレインサイズ）で構成されるものであった。従ってこの成長した結晶粒子は、その大きさが誘電体層の厚みにより異なっていた。また、誘電体層の厚みが同じでも、この結晶粒子は金属層上に被覆されている場合と、ガラス板や有機樹脂材料のような透明基板上に被覆されている場合とで、電極パターン加工時の酸によるエッチングの状況が異なるという問題点があった。すなわち、透明基板に接して被覆されるITO層（第1の誘電体層）のサイドエッチングが激しい（図1のa）という問題点があった。また可視光線透過率を高く維持したまま低抵抗の電極とするために、たとえば金属層を2層用いる構成としたときには、基板から数えて第2番目の誘電体層の膜厚を第1番目及び第3番目の誘電体層の膜厚の約2倍の厚みとするため、結晶粒子が他の誘電体層に比較して大きくなるためエッチングレートが遅くなり、そのためエッチング後の電極パターン断面は、図1のbのようなアンバランスな形状となってしまう、これが表示装置を構成する際の後工程に悪影響を与える（例えば液晶表示電極として用いる場合は、この後塗布する配向膜の加熱やラビングの際に、図1のa、図1のb中で示される基板近傍に、不本意に発生したえぐれた空間に気泡などが溜まり、これが原因で配向膜の膜割れや膜ハガレが生じて表示素子の作製が不可能になる）という問題点があった。本発明は、このような従来技術が有する問題点を解決し、電極加工性が改善された透明導電膜付き基板を提供するためになされたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の第1は、透明基板の一方の主表面上に、前記透明基板側から誘電体層と金属層とがこの順序で交互に積層された3層以上の積層体からなる透明導電膜が被覆された透明導電膜付き基板であって、前記金属層上に被覆された誘電体層が層の厚み方向で多層となるように堆積されていることを特徴とする透明導電膜付き基板である。

【0006】本発明の第1においては、前記積層体を3層構成とし、金属層上に被覆される誘電体層を多層とな

るように被覆することができる。これにより透明基板上に接して被覆される誘電体層と金属層上に接して被覆される誘電体層の酸によるエッチング性をほぼ同じに（電極パターン加工で透明基板直上に設けられる誘電体層のサイドエッチが生じないように）することができる。また二つの誘電体層のエッチング性を微妙に制御するために、透明基板に接して被覆する誘電体層を、さらに本発明の目的に合致するように多層になるように被覆してもよい。

10 【0007】本発明の第1においては、前記積層体を基板側から数えて第1の誘電体層、第1の金属層、第2の誘電体層、第2の金属層、第3の誘電体層の5層とし、金属層上に接して被覆される誘電体層のうち少なくとも第2の誘電体層を多層となるように堆積するのが好ましい。また、第2の誘電体層及び第3の誘電体層の両者を多層となるように堆積してもよい。さらに三つの誘電体層のエッチング性を微妙に制御調整するために、透明基板に接して被覆される誘電体層を多層となるように被覆されていてもよい。

20 【0008】本発明の第1において、誘電体層の多層構造（断層または層と層の境界を有する）やその厚み（または縦方向の粒子サイズ）は、層断面のSEM像（走査型電子顕微鏡像）により観察される。この像は、膜面に垂直に切断した多層膜の断面に1次電子線を照射し、そこから反射してくる2次電子線像をとらえて映像にするものであり、ITOなどの導電性のある誘電体の場合、層を構成する結晶粒子（グレイン）の断面像が比較的鮮明に観察出来る。またこの観察時に粒子同士の境界や断層（層と層の境界）が観察しづらい場合は、膜を切断した後薄い塩酸水溶液などでスライエッチングしておく

30 と、この境界部分が比較的明瞭になる。誘電体層の導電性が十分でない場合は、SEM像観察のために断面に導電性物質をあらかじめ薄く被覆すればよい。

【0009】本発明の第1においては、誘電体層の多層となるように堆積された結晶粒子で形成される層の一つ分の厚み（図4において総膜厚のほぼ半分の一列の結晶粒子の堆積で形成される厚み）を透明基板上に接して被覆される誘電体層の厚みよりも小さくすることは、図1のa、図1のbの電極パターン断面で示されるオーバーハングを生じさせない上で好ましい。

40 【0010】本発明によれば、前記積層された誘電体層の各をほぼ同じ組成で構成するとき、塩酸水溶液、硝酸水溶液、あるいはこれらを混合した水溶液などの腐食性プロセスによるエッチングを行うと、ストライプ状の電極パターンの断面形状は透明基板側で幅広く、透明基板から遠くなる従い、巾が小さく（すなわち透明電極の断面形状として好ましいテーパー状に）なる。

50 【0011】本願発明の第1は、第1番目の誘電体層がガラス板や有機樹脂などの表面の非晶質的な微細構造の影響を受け、金属層上に被覆される誘電体層に比較し結

晶成長しにくく、結晶粒子の大きさ（グレインサイズ）が相対的に小さくなる傾向があり、これにより透明基板上に直接被覆される第1番目の誘電体層の酸によるエッチングレートが、金属層上に被覆された誘電体層より相対的に速くなることを発見したことによりなされたものである。さらに、同じ金属からなる金属層上に成膜された同じ組成の誘電体層でも、その層の厚みが大きいと、成長する結晶粒子の厚み方向のサイズが大きくなり、これにより加工電極の断面が不揃い（サイドエッチングが生じたりオーバーハングが生じたりする）ことを見出し

【0012】また、金属層を2層に分割して高透過率をねらう構造とする場合、たとえば基板／第1の誘電体層／第1の金属層／第2の誘電体層／第2の金属層／第3の誘電体層とする場合、第1と第2の金属層の間挟まれる第2の誘電体層の厚みは、光学設計上（可視光線透過率を高くする上で）第1および第3の誘電体層の厚みの2倍程度とされることが多い。この場合、第2の誘電体層を成膜の中断をすることなく、すなわち連続成膜により設けると、結晶粒子が膜厚方向で第1および第3の誘電体層のそれより大きくなり、これにより電極パターン加工時の酸によるエッチングレートが第2の誘電体層について著しく遅くなるという傾向があることを見出したのである。

【0013】電極加工時のパターンの幅を制御するには、フォトリソグラフィーを用いたエッチング時の誘電体層のエッチングレート（とりわけサイドエッチング量）を制御して、各層のレジストパターンを基準位置とした場合のエッチングの入り込み量であるサイドエッチング幅を最適化することが必要である。誘電体層の組成が同じか比較的近い場合、このサイドエッチング量の制御を、誘電体層を構成する結晶粒子のサイズ（グレインサイズ）を制御することにより行える。

【0014】たとえば、ITOなどの透明金属酸化物を反射防止誘電体層として用いる場合は、ITO層の結晶性を良くし、グレインサイズを大きくした方が、エッチングレートを遅くすることができる。これにより電極加工時のサイドエッチ量を少なくすることができる。上記の電極パターン形状として好ましいテーパー状とするために、また透明基板に接して被覆される誘電体層のサイドエッチを防止するために、基板から遠い側の誘電体層には結晶粒子（グレイン）サイズが小さくエッチングレートが速い膜を配置することが好ましい。

【0015】本発明の第1においては、誘電体層を構成する化合物としては、酸可溶性の透明金属酸化物であればとくに限定されるものではないが、比抵抗が $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下程度で、かつ屈折率が1.4～2.7程度の範囲の化合物が好んで用いられる。なかでも酸化インジウム、スズ含有酸化インジウム、亜鉛含有酸化インジウム、スズ及び亜鉛含有酸化インジウム、酸化スズ、ア

ンチモン含有酸化スズ、アルミニウム含有酸化亜鉛からなる酸可溶性金属酸化物が好んで用いられる。また、酸化インジウムにアルミニウム、ガリウムを少量含有させたものも用いることができる。これらのうちで、酸化インジウム、スズ含有酸化インジウム、亜鉛含有酸化インジウム、スズ及び亜鉛含有酸化インジウムは、酸による高い可溶性を有するので特に好ましい。酸化インジウムに含有させるスズは30重量%以下とするのが、酸可溶性を低下させない上で好ましい。また、酸化インジウムに含有させる亜鉛の量は、耐アルカリ性を低下させないという観点から40重量%以下とするのが好ましい。

【0016】本発明の第1においては、金属層は可視光線を透過率を高くする上で、銀又は金を主成分とするのが好ましい。さらに、この金属導電層の耐湿性などの層の耐久性を向上する目的で、銀にパラジウムを0.1～3原子%添加したもの、銀に金を0.1～5原子%添加したもの、銀に銅を0.1～4原子%添加したもの、銀にマグネシウムを0.05～5原子%添加したものが好ましく用いられる。

【0017】本発明の第1においては、金属層を誘電体層により2層以上の金属層に分割した5層構成としてもよい。これにより、金属層を分割しない場合に比べ、ほぼ同じ面積抵抗であれば、より高い透過率の透明導電膜とすることができる。このように前記金属層を分割する場合は、本発明の透明導電膜付き基板全体の垂直可視光透過率が50%程度以上となるようにするため、それぞれの分割された金属層の膜厚の総和が100nm程度以下とするのが好ましい。

【0018】本発明の第1に用いることのできる透明基板としては、ソーダライムシリカ組成のガラスや硼珪酸ガラス（無アルカリガラス）などの公知のガラス基板はもちろん、ポリエチレンテレフタレート（PET）やアクリル（PMMA）などのプラスチック基板やプラスチックフィルム、ガラス板上にカラー表示を目的としたカラーフィルタとそのカラーフィルタ上に有機保護層とが設けられた基板を例示することができる。またこれらの基板は平面である必要はなく、ある種の曲面や凹凸を有した基体でもよい。

【0019】本発明の第2は、透明基板の一方の主表面上に、前記透明基板側から誘電体層と金属層とがこの順序で交互に積層された3層以上の積層体からなる透明導電膜が設けられた透明導電膜付き基板を製造する方法であって、前記金属層上に接して積層される誘電体層のうちの少なくとも1層を、成膜の中断により堆積成長する結晶粒子を厚み方向に多層となるようにした透明導電膜付き基板の製造方法である。

【0020】本発明の第2は、金属層上の誘電体層の成膜途中に、成膜を中断して誘電体層の結晶粒子の堆積構造を多層となるように分割することを特徴としている。成膜の中断により誘電体層を多層にすることは、基板上

への誘電体膜の成膜中に成膜をいったん止め、この成膜の停止を誘電体層の結晶粒子（または成長粒）の成長が不連続になるのに十分な程度に行うことにより実現できる。

【0021】この誘電体層を多層とすることにより、電極パターン加工時のエッチングレート制御するための誘電体の結晶粒子サイズの制御を行うことができる。基板と平行な方向の粒子のサイズは成膜条件により変化するが、基板に垂直な方向の粒子のサイズは成膜の中断により制御される。

【0022】上記の成膜の中断は、インラインスパッタ装置でのターゲット前を通過する回数を複数回にして成膜することや、パッチ型のスパッタ装置あるいは蒸着装置において、ターゲットあるいは成膜源と基板間に設置されたシャッターを用いて基板に飛来してくる蒸発粒子を遮断することにより実施できる。また、スパッタリングやアーク放電蒸着やイオンプレーティングなどの真空蒸着で成膜するときの、雰囲気圧力（真空度）や酸素濃度を適時変更することによっても実施できる。

【0023】本発明の第2において用いられる誘電体層を構成する化合物としては、本発明の第1と同じように、酸可溶性の透明酸化物であればとくに限定されるものではないが、比抵抗が $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下程度で、かつ屈折率が1.4~2.7程度の範囲の化合物は好んで用いられる。なかでもインジウム酸化物、スズ含有酸化インジウム、亜鉛含有酸化インジウム、スズ及び亜鉛を含有した酸化インジウム、酸化スズ、アンチモン含有酸化スズ、アルミニウム含有酸化亜鉛などが、塩酸や塩酸と硝酸などの鉱酸や、これらの水溶液に対する溶解性があり、導電性があるので好んで用いられる。これらの金属のうちで、スズと亜鉛は材料価格が安価であり、これらを添加して酸化インジウムの酸に対する溶解速度を微妙に制御することができる。

【0024】また、本発明の第2においては、本発明の第1と同様、金属層は可視光線を透過率を高くする上で、銀又は金を主成分とするのが好ましい。さらに、この金属導電層の耐湿性などの層の耐久性を向上する目的で、銀にパラジウムを0.1~3原子%添加したもの、銀に金を0.1~5原子%添加したもの、銀に銅を0.1~4原子%添加したもの、銀にマグネシウムを0.05~5原子%添加したものが好ましく用いられる。

【0025】また、本発明の第2においては、金属層を誘電体層により2層以上の金属層に分割した5層構成としてもよい。これにより、金属層を分割しない場合に比べ、ほぼ同じ面積抵抗であれば、より高い透過率の透明導電膜とすることができる。このように前記金属層を分割する場合は、本発明の透明導電膜付き基板全体の垂直可視光透過率が50%程度以上となるようにするため、それぞれの分割された金属層の膜厚の総和が100nm程度以下とするのが好ましい。

【0026】さらに本発明第2に用いられる透明基板としては、ソーダライムシリカ組成のガラスや硼珪酸ガラス（無アルカリガラス）などの公知のガラス基板はもちろん、ポリエチレンテレフタレート（PET）やアクリル（PMMA）などのプラスチック基板やプラスチックフィルム、ガラス板上にカラー表示を目的としたカラーフィルタとそのカラーフィルタ上に有機保護層とが設けられた基板を例示することができる。またこれらの基板は平面である必要はなく、ある種の曲面や凹凸を有した基体でもよい。

【0027】

【発明の実施の形態】本発明の第1および第2においては、高温高湿条件の大気中に一定時間暴露して評価される耐湿熱性、基板込みの可視光透過率の高さで評価される透明性、シート抵抗の低さで評価される電気的特性、エッチング後の電極パターン断面の形状と配向膜塗布及び熱処理工程との整合性の観点から、本発明のとりわけ好ましい実施形態としては、シート抵抗値で約 $2.5 \Omega/\square$ 以下 $1.5 \Omega/\square$ 以上で可視光透過率60%以上という特性を得るには、ガラス基板/ITO層30~70nm/銀主成分の金属層5~30nm/ITO層60~120nm/銀主成分の金属層5~30nm/ITO層30~70nmなどの積層構造が挙げられ、 $1.5 \Omega/\square$ 以下の範囲で可視光透過率60%以上という特性を得るには、ガラス基板/ITO層30~70nm/銀主成分の金属層5~30nm/ITO層60~120nm/銀主成分の金属層5~30nm/ITO層60~20nm/銀主成分の金属層5~30nm/ITO層30~70nmなどの積層構造が挙げられる。

【0028】本発明の誘電体層を成膜途中で中断して2層に多層化したときの結晶粒子の堆積成長の様子を模式的に表したものを図4に示す。同じ厚みのITO層（酸可溶性の層）をたとえばストライプ状電極にフォトリソのマスキングにより加工するとき、図5で示される従来技術で得られる結晶粒子からなる層よりも、図4で示される本発明の多層構造を有する層の方が、エッチングレートが大きくなる。

【0029】透明導電膜を前記3層で構成する場合、第1のITO層は成膜中断を行わず、すなわち縦方向のグレインサイズは膜厚とほぼ同じに設定することができる。次に銀層を成膜した後、第2のITO層では成膜中断を例えば1~3回適時行って誘電体層の中に断層をつくり、その層の結晶粒子（グレインサイズ）を第1のITO層よりも小さく制御することが好ましい。これにより、パターン電極加工をしたとき図2のaで示されるように、ITO層3はその端部がテーパ形状にエッチングされる。さらに、透明導電膜10全体としてもテーパ形状にエッチングされる。また、透明導電膜を5層構成としたときの本発明の電極パターン加工形状を図2のbに示す。

【0030】光学特性の向上を狙って透明導電膜を5層構成とする場合、二つの金属層はほぼ同じ厚みにし、第2のITO層の膜厚を第1および第3のITO層の膜厚のほぼ2倍程度とすることが多い。すなわち、第1、第2、第3のITO層の厚み比率は大略1:2:1に設計される。この場合、第2のITO層についてのみ成膜の中断を1回行えば、第1、第2、第3のITO層のグレインサイズの厚み方向の大きさの比率は、大略1:1:1となる。第2のITO層の中断を2回行い(3層に均等に多層化し)、第3のITO層の中断を1回(2層に均等に多層化し)行えば、第1、第2、第3のITO層の結晶粒子(グレイン)サイズの厚み方向の大きさの比率は、大略1:2/3:1/2となる。また第1のITO層のみをこれにより、基板から遠ざかるに従いITO層のグレインサイズの膜厚み方向の大きさは小さくなるので、基板側に近い層ほど酸によるエッチングレートが遅くなる。したがって、このような透明導電膜は、酸のエッチング液に浸されたとき、サイドエッチングが抑制される。

【0031】また、本発明の第2の実施態様としては、複数のカソードを備えたインラインタイプのスパッタリング装置を用いて連続的におこなう成膜を例示できる。たとえば、誘電体成膜用のカソードを隣り合うように3基、基板の搬送方向に設ければ、成膜の中断を二回とする三層構成の誘電体層を成膜することができる。また、基板が軸中心に回転させながら成膜するカーセル型のバッチタイプスパッタリング装置であれば、成膜中断の時間を適時選ぶことや、成膜途中でスパッタリングガス組成や圧力などの雰囲気を変えることで多層構成の誘電体層とすることができる。以下に本発明を実施例で説明する。

【0032】(実施例1)縦400mm横300mm厚さ0.7mmの単純マトリックス液晶表示用ソーダライムシリカ組成のガラス基板を洗浄した後、アルカリパッシベーション用二酸化珪素層を30nm形成した。つぎにスパッタリングターゲットとして、インジウムスズ酸化物($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2=90\text{重量}\%:10\text{重量}\%$)の誘電体層用ターゲット、及び銀-パラジウム合金($\text{Ag}:\text{Pd}=98\text{原子}\%:2\text{原子}\%$)の金属層用ターゲットを用いて、アルゴンと酸素の混合ガスをスパッタリングガスとするDCスパッタリング法により、第1のITO層/第1の銀-パラジウム層/第2のITO層/第2の銀-パラジウム層/第3のITO層を、それぞれ膜厚で45nm、18nm、90nm、18nm、45nmになるよう順次ガラス基板上に被覆した。この際に、誘電体層である第2のITO層のスパッタリング成膜時に成膜の中断を実施し、この層を4つの均等な膜厚の層に分割した。またおなじく誘電体層である第3のITO層のスパッタリング時に成膜の中断を実施し、この層を2つの均等な膜厚の層に分割した。この後、この多層構造の

透明導電膜を電極幅50 μm 、電極間隔15 μm のストライプ状パターンに、塩酸を含む水溶液からなるエッチング液により電極加工をした。形成した電極パターンの断面のSEM観察において、この電極の断面は基板側の電極線幅が一番広く、基板に遠くなるにしたがい電極線幅が狭くなるいわゆるテーパ状の形状となっていた。このサンプル1の特性を表1に示す。

【0033】(実施例2)縦400mm横300mm厚さ0.7mmの液晶表示用のガラス基板を洗浄した後、アルカリパッシベーション用二酸化珪素層を30nm形成した。つぎにスパッタリングターゲットとして、スズ及び亜鉛含有酸化インジウム($\text{In}_2\text{O}_3:\text{ZnO}:\text{SnO}_2=90\text{重量}\%:5\text{重量}\%:5\text{重量}\%$ 、以下ITZOという)の誘電体層用ターゲット、及び銀-パラジウム合金($\text{Ag}:\text{Pd}=99\text{原子}\%:1\text{原子}\%$)の金属層用ターゲットを用いて、アルゴンと酸素の混合ガスをスパッタリングガスとするDCスパッタリング法により、第1のITZO層/第1の銀-パラジウム層/第2のITZO層/第2銀-パラジウム層/第3のITZO層を、それぞれ膜厚で45nm、18nm、90nm、18nm、45nmになるよう順次ガラス基板上に被覆した。この際に、誘電体層である第2のAZO層のスパッタリング時に成膜中断を実施し、この層を2つのほぼ均等な膜厚の層に分割した。また同じく誘電体層である第3のITZO層のスパッタリング時に成膜中断を実施し、この層を2つの均等な膜厚の層に分割した。この後この多層構造の透明導電膜を電極幅50 μm 、電極間隔15 μm のストライプ状パターンに、薄い塩酸を含む水溶液からなるエッチング液により電極加工を施した。この電極の断面は、基板側の線幅が一番広く、基板に遠くなるにしたがい線幅が狭くなるいわゆるテーパ状の形状となった。このサンプル2の特性を表1に示す。

【0034】(比較例1)実施例1とは、誘電体層成膜時の成膜中断を実施せず、全ての誘電体層はそれぞれ1つの層として結晶粒の成長の中断をせずに成膜したことを除いては全く同様にして、第1のITO層/第1の銀-パラジウム層/第2のITO層/第2の銀-パラジウム層/第3のITO層を、それぞれ膜厚で45nm、18nm、90nm、18nm、45nmになるよう順次ガラス基板上に被覆した。この多層構造の透明導電膜を電極幅50 μm 、電極間隔15 μm のストライプ状パターンに、実施例1に用いたエッチング液と同じエッチング液で電極加工したところ、形成した電極パターンの断面のSEM観察において、第1のITO層のサイドエッチングが著しく、また第2、第3のITO層が第1層ITOより外側に飛び出て残留した電極となっていた。また電極自体が剥離されやすい状態になっていることが観察され、この透明導電膜は実用に適さないことが推定された。このサンプルの特性を表1に示す。

【0035】

【表1】

例	No	多層透明電極膜の構造** 各層の膜厚 (nm)	誘電体層での 成膜中断の実 施(分割実施)	各層のイッチング 量 (μm)****	パターンの 断面形 状評価
実 施 例	1	ITO/Ag** ² /ITO/Ag/ITO/銀 44/18/90/18/46	ITO第2層、3層 で実施。	ITO3-2層 1.4 3-1層 1.2 ITO2-4層 1.0 2-3層 0.9 2-2層 0.8 2-1層 0.6 ITO1 層 0.4	○ p-n 状
	2	ITZO** ³ /Ag/ITZO/Ag/ITZO /銀 47/18/90/18/44	ITZO第2層で 実施。	ITZO3 層 1.5 ITZO2-2層 1.1 2-1層 0.8 ITZO1 層 0.5	○ p-n 状
比 較 例	1	ITO/Ag/ITO/Ag/ITO/銀 45/18/90/15/45 同一条件で成膜中断なし	一切せず。	ITO3層 2.5 ITO2層 1.0 ITO1層 3.0	× ITO第2 層が弱 る。

* 1) 右側が基板側。

* 2) AgはPdを若干量含む。

* 3) ITZOはIn₂O₃:ZnO:SnO₂の略。

* 4) 現像後のレジストパターンの基準に測定したエッチングの入り込み量。

* 5) HCl系エッチャントにてエッチング。

【0036】

【発明の効果】本発明の第1にかかる透明導電膜付き基板の透明導電膜の金属層上に接して設けられている誘電体層は、結晶粒子が膜厚方向に多層となるように成膜され堆積されているので、電極パターン加工をするときの酸によるエッチング速度は早くなるように調整されている。一方、金属層上の誘電体層よりも、基板の表面に影響を受けて非晶質的な構造をとりやすい透明基板上に直接設けられる誘電体層は、その結晶粒子の膜厚方向での大きさを、金属層上の誘電体層のそれと同一かそれよりも大きくなるように制御されているので、金属層上に設けられる誘電体層の酸による溶解速度よりも大きくなるのが抑制されている。これにより、金属層に接して設けられる誘電体層と透明基板に接して設けられる誘電体層の両者についてエッチング性が調整、制御され、電極パターン加工で透明基板に接して設けられる誘電体層にアンダーカットが生じないように（サイドエッチングが抑制されるように）することが可能となる。

【0037】本発明の第1においては、金属層に可視光線透過率が高い銀を主成分とすると、サイドエッチングが生じにくいという電極パターンの優れた加工性と、透明導電膜の全厚みが薄くても低抵抗、高透過率が得られるという優れた電気特性、光学特性を併せ有する透明導

電膜が得られる。

【0038】本発明の第1の銀層に少量の金属を含有させることにより、さらに耐久性を備えた透明導電膜付き基板とすることができる。また、本発明の透明導電膜は、室温の基板または必要により加熱した基板の上に被覆することにより得られるので、カラー表示用の有機染料または顔料などからなるカラーフィルタが設けられた基板上に電極加工性が良い透明導電膜を被覆することが出来、高精細の液晶表示用の基板として用いられる。

【0039】また、透明導電膜が対向するように基板の周辺部を接着剤で接着して基板間に密閉空間を形成し、その密閉空間に液晶を封入した液晶表示素子とするに際し、透明導電膜付き基板の少なくとも一方に本発明の透明導電膜付き基板を用いると、高速応答、低クロストークで大面積、高コントラスト、高精細の液晶表示素子とすることができる。また低抵抗を要求される太陽電池や発光素子用にも応用が可能である。

【0040】また、本発明の第2の方法によれば、サイドエッチングが抑制された誘電体と金属層の積層体からなる透明導電膜を、熱処理等の工程を必要とすることなく、誘電体層の成膜の中断による多層とすることにより得られる。このため、従来技術と比較しても成膜の生産性を大きく劣化させることなく、かつ、誘電体層の中断

の回数等の調整により簡単にエッチング特性を調整制御できるという方法で、電極パターン加工性がよい透明導電膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来技術による透明導電膜の電極パターン加工後の透明電極の断面模式図である。

【図2】本発明の一実施例を電極パターン加工した後の透明電極の断面模式図である。

【図3】本発明を用いて作製し得る液晶表示装置の断面模式図である。

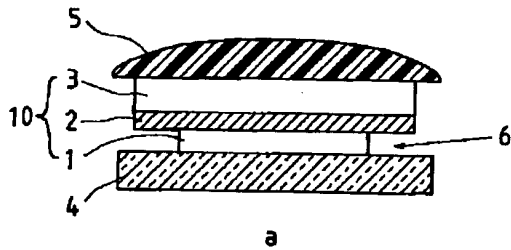
【図4】本発明にかかる誘電体層を多層となるように成膜したときの結晶粒子の堆積成長の様子を模式的に示す図である。

【図5】膜厚全体を連続して成膜する従来技術により得られる誘電体層の結晶粒子の堆積成長の様子を模式的に示す図である。

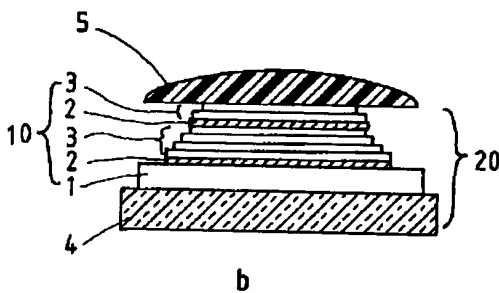
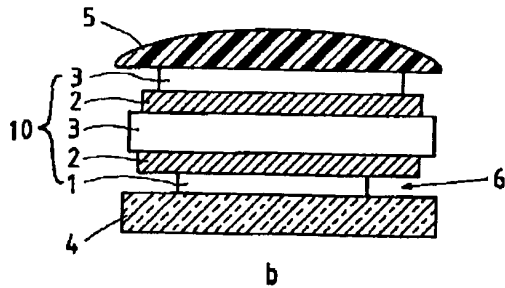
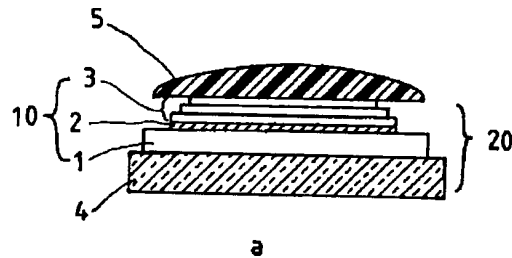
【符号の説明】

- 1：透明基板上に接して設けられる誘電体層
- 2：金属層
- 3：金属層上に接して設けられる誘電体層
- 4：ガラス基板
- 5：フォトリソグ
- 6：サイドエッチにより第1層端部に発生する隙間
- 7：成長粒子
- 10：パターンニング後の透明導電膜
- 20：透明導電膜付き基板
- 30：配向膜
- 31：液晶層
- 32：透明導電膜
- 33：カラーフィルタ
- 34：保護膜

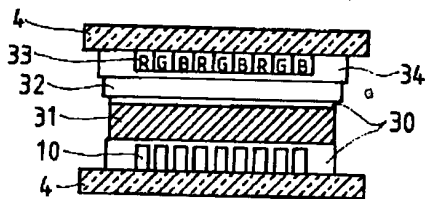
【図1】



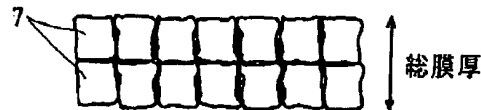
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】



